

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/093271 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 487/04**,
A01N 43/90, C07C 69/612, 69/65, 69/738 // (C07D
487/04, 249:00, 239:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/04498**

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. April 2003 (30.04.2003)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
102 19 992.2 3. Mai 2002 (03.05.2002) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TORMO I BLASCO**,
Jordi [ES/DE]; Carl-Benz-Str. 10-3, 69514 Laudenbach
(DE). **BLETTNER, Carsten** [DE/DE]; Richard-Wag-
ner-Str. 48, 68165 Mannheim (DE). **MÜLLER, Bernd**
[DE/DE]; Stockingerstr.7, 67227 Frankenthal (DE).
GEWEHR, Markus [DE/DE]; Goethestr. 21, 56288
Kastellaun (DE). **GRAMMENOS, Wassilios** [GR/DE];
Borsigstr. 5, 67063 Ludwigshafen (DE). **GROTE**,

Thomas [DE/DE]; Im Hohnhausen 18, 67157 Wachen-
heim (DE). **GYPSEr, Andreas** [DE/DE]; B 4, 4, 68159
Mannheim (DE). **RHEINHEIMER, Joachim** [DE/DE];
Merziger Str.24, 67063 Ludwigshafen (DE). **SCHÄFER**,
Peter [DE/DE]; Römerstr.1, 67308 Ottersheim (DE).
SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg 4, 67258
Hessheim (DE). **SCHWÖGLER, Anja** [DE/DE];
Heinrich-Lanz-Str. 3, 68165 Mannheim (DE). **AMMER-**
MANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str.2, 64646
Heppenheim (DE). **STRATHMANN, Siegfried** [DE/DE];
Donnersbergstr.9, 67117 Limburgerhof (DE). **LORENZ**,
Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, 67434 Neustadt (DE).
STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Frein-
sheim (DE).

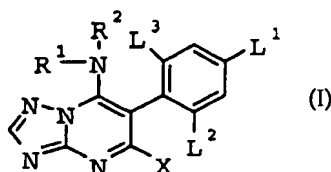
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGES-**
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **FUNGICIDAL TRIAZOLOPYRIMIDINES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, USE THEREOF FOR CONTROLLING HARMFUL FUNGI, AND AGENTS CONTAINING SAID FUNGICIDAL TRIAZOLOPYRIMIDINES**

(54) Bezeichnung: **FUNGIZIDE TRIAZOLOPYRIMIDINE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWEN-
DUNG ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN SOWIE SIE ENTHALTENDE MITTEL**



(57) Abstract: Disclosed are a method for producing fungicidal triazolopyrimidine compounds, agents containing said compounds, and the use thereof for controlling harmful fungi. Also disclosed are triazolopyrimidines of formula (I), in which the substituents have the following meaning: L¹ represents alkyl; L² represents halogen; L³ represents hydrogen or halogen; X represents halogen, cyano, alkyl, alkoxy, or haloalkoxy; R¹, R² represent hydrogen, alkyl, haloalkyl, cycloalkyl, alkenyl, alkadienyl, alkynyl, or cycloalkynyl, phenyl, naphthyl, or a five-unit to ten-unit saturated, partially unsaturated, or aromatic heterocycle

containing one to four heteroatoms from the group O, N, or S. R¹ and R² can also form a five-unit or six-unit ring along with the nitrogen atom to which they are linked. Said ring can be interrupted and/or substituted by an atom from the group O, N, and S while R¹ and/or R² can be substituted according to the description. The invention also relates to methods and intermediate products for producing said compounds, agents containing said compounds, and the use thereof for controlling harmful fungi.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen. Triazolopyrimidine der Formel (I), in die Substituenten folgende Bedeutung haben: L¹ Alkyl; L² Halogen; L³ Wasserstoff oder Halogen; X Halogen, Cyano, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkoxy; R¹, R² Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkadienyl, Alkynyl oder Cycloalkynyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S, R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder substituiert sein; wobei R¹ und/oder R² gemäß der Beschreibung substituiert sein können; Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

WO 03/093271 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

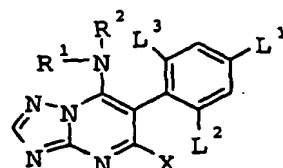
Fungizide Triazolopyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Triazolopyrimidine der Formel I,

10



I

15

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L¹ C₁-C₄-Alkyl;

20 L² Halogen;

L³ Wasserstoff oder Halogen;

25 X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;

30 R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₁₀-Alkinyl oder C₄-C₁₀-Alkyl, welches kein Chiralitätszentrum aufweist, oder C₃-C₆-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35

40 R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

45

wobei R¹ und/oder R² durch eine bis drei gleiche oder verschiedene Gruppen Rᵃ substituiert sein kann:

2

15
5
10
15
20
25
30
35
40
45

R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren und Zwischenprodukte zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

3

Aus EP-A 71 792 und EP-A 550 113 sind einzelne 6-(4-Alkylphenyl)-
 triazolopyrimidine bekannt. In WO-A 98/46608 werden 5-Chlortria-
 zolopyrimidine mit 7-Halogenalkylaminogruppen offenbart, dabei
 werden entsprechende 6-(4-Alkylphenyl)-triazolopyrimidine gene-
 5 risch umfasst. Die in den genannten Schriften beschriebenen Ver-
 bindungen sind zur Bekämpfung von Schadpilzen bekannt.

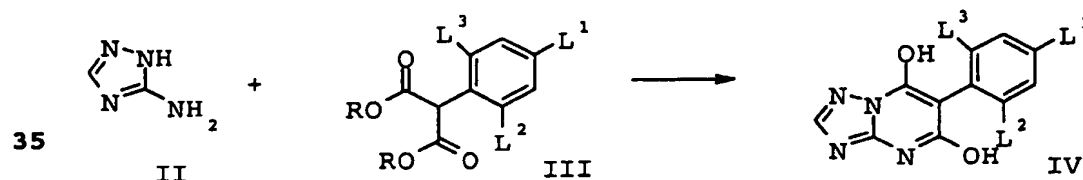
Ihre Wirkung ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend.
 Davon ausgehend, liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu-
 10 grunde, Verbindungen mit verbesserter Wirkung und/oder verbrei-
 tertem Wirkungsspektrum bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden.
 Desweiteren wurden Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Her-
 15 stellung, sie enthaltende Mittel sowie Verfahren zur Bekämpfung
 von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

Die Verbindungen der Formel I unterscheiden sich von den aus den
 oben genannten Schriften in der Substitution der 6-(4-Alkylphe-
 20 nyl)gruppe, die zusätzlich in 2-Stellung ein Halogenatom trägt.

Die Verbindungen der Formel I weisen eine gegenüber den bekannten
 Verbindungen erhöhte Wirksamkeit gegen Schadpilze auf.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf verschiedenen Wegen
 erhalten werden. Vorteilhaft werden sie durch Umsetzung von
 5-Aminotriazol der Formel II mit entsprechend substituierten Phe-
 nylmalonaten der Formel III, in der R für Alkyl, bevorzugt für
 C₁-C₆-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl steht, darge-
 30 stellt.



Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 80°C
 bis 250°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C, ohne Solvens oder in ei-
 40 nem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base
 [vgl. EP-A 770 615] oder in Gegenwart von Essigsäure unter den
 aus Adv. Het. Chem. Bd. 57, S. 81ff. (1993) bekannten Bedingun-
 gen.

45 Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe,
 aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol,

4

halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole, sowie N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung ohne Lösungsmittel oder in Chlorbenzol, Xylol, Dimethylsulfoxid, 5 N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetall- 10 limetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Alkalimetallhydrogencarbonate, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium, 15 außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin, Tributylamin und N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie bicyclische Amine in Betracht. Besonders bevorzugt werden tertiäre amine wie 20 Tri-isopropylethylamin, Tributylamin, N-Methylmorpholin oder N-Methylpiperidin.

Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden. 25

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, die Base und das Malonat III in einem Überschuß bezogen auf das Tri- 30 azol einzusetzen.

Phenylmalonate der Formel III werden vorteilhaft aus der Reaktion entsprechend substituierter Brombenzole mit Dialkylmalonaten unter Cu(I)-Katalyse erhalten [vgl. Chemistry Letters, S. 367-370, 35 1981; EP-A 10 02 788].

Die Dihydroxytriazolopyrimidine der Formel IV werden unter den aus WO-A 94/20501 bekannten Bedingungen in die Dihalogenpyrimidine der Formel V überführt. Als Halogenierungsmittel wird vorteilhaft ein Chlorierungsmittel oder ein Bromierungsmittel, wie 40 Phosphoroxybromid oder Phosphoroxychlorid, ggf. in Anwesenheit eines Lösungsmittels, eingesetzt.

5



Diese Umsetzung wird üblicherweise bei 0°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 125°C, durchgeführt [vgl. EP-A 770 615].

10 Dihalogenpyrimidine der Formel V werden mit Aminen der Formel VI,



15

in der R¹ und R² wie in Formel I definiert sind, zu Verbindungen der Formel I, in der X für Halogen steht, weiter umgesetzt.

Diese Umsetzung wird vorteilhaft bei 0°C bis 70°C, bevorzugt 10°C bis 35°C durchgeführt, vorzugsweise in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, wie Ether, z. B. Dioxan, Diethylether oder insbesondere Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Toluol [vgl. WO-A 98/46608].

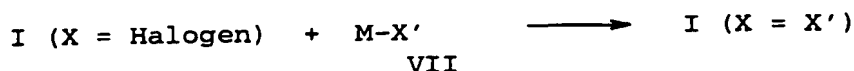
25

Die Verwendung einer Base, wie tertiäre Amine, beispielsweise Triethylamin oder anorganische Amine, wie Kaliumcarbonat ist bevorzugt; auch überschüssiges Amin der Formel VI kann als Base dienen.

30

Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy bedeutet, können vorteilhaft aus der Umsetzung von Verbindungen I, in der X Halogen, bevorzugt Chlor bedeutet, mit Verbindungen M-X' (Formel VII) erhalten werden. Verbindungen

35 VII stellen je nach der Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' ein anorganisches Cyanid, ein Alkoxylat oder ein Halogenalkoxylat dar. Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels. Das Kation M in Formel VII hat geringe Bedeutung; aus praktischen Gründen sind üblicherweise Ammonium-, Tetraalkylammonium- oder Alkali- oder Erdalkalimetallsalze bevorzugt.



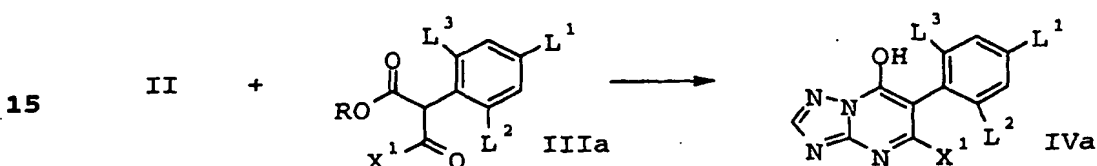
45

6

Üblicherweise liegt die Reaktionstemperatur bei 0 bis 120°C, bevorzugt bei 10 bis 40°C [vgl. J. Heterocycl. Chem., Bd.12, S. 861-863 (1975)].

5 Geeignete Lösungsmittel umfassen Ether, wie Dioxan, Diethylether und, bevorzugt Tetrahydrofuran, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichloromethan und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

10 Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können vorteilhaft durch folgenden Syntheseweg erhalten werden:

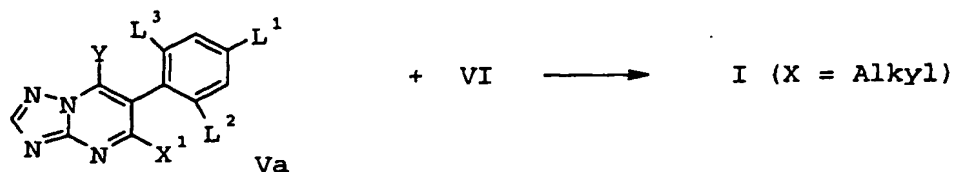


Ausgehend von den Diketonen IIIa werden die 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine IVa erhalten. Durch Verwendung
 20 der leicht zugänglichen 2-Phenylacetessigestern (IIIa mit X¹=CH₃) werden die 5-Methyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine erhalten [vgl. Chem. Pharm. Bull., 9, 801, (1961)]. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen IIIa erfolgt vorteilhaft unter den aus EP-A 10 02 788 beschriebenen Bedingungen.

25

Die so erhaltenen 5-Alkyl-7-hydroxy-6-phenyltriazaolopyrimidine werden mit Halogenierungsmitteln zu den 7-Halogenotriazaolopyrimidinen der Formel Va umgesetzt. Bevorzugt werden Chlorierungs- oder Bromierungsmittel wie Phosphoroxybromid, Phosphoroxychlorid,
 30 Thionylchlorid, Thionylbromid oder Sulfurylchlorid eingesetzt. Die Umsetzung kann in Substanz oder in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Übliche Reaktionstemperaturen betragen von 0 bis 150°C oder vorzugsweise von 80 bis 125°C.

35



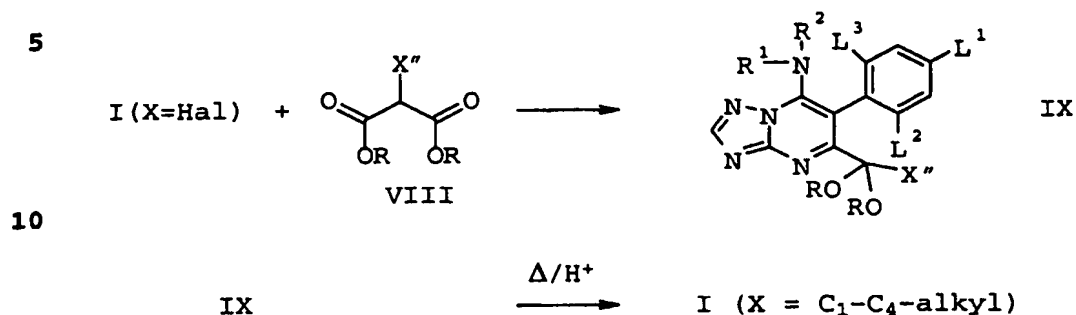
40

Die Umsetzung von Va mit Aminen VI erfolgt unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen.

Verbindungen der Formel I in der X C₁-C₄-Alkyl bedeutet, können
 45 alternativ auch aus Verbindungen I, in der X Halogen, insbesondere Chlor, bedeutet und Malonaten der Formel VIII hergestellt

7

werden. In Formel VIII bedeuten X" Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl und R C₁-C₄-Alkyl. Sie werden zu Verbindungen der Formel IX umgesetzt und zu Verbindungen I decarboxyliert [vgl. US 5,994,360].



15 Die Malonate VIII sind in der Literatur bekannt [J. Am. Chem. Soc., Bd. 64, 2714 (1942); J. Org. Chem., Bd. 39, 2172 (1974); Helv. Chim. Acta, Bd. 61, 1565 (1978)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

20 Die anschließende Verseifung des Esters IX erfolgt unter allgemein üblichen Bedingungen, in Abhängigkeit der verschiedenen Strukturelemente kann die alkalische oder die saure Verseifung der Verbindungen IX vorteilhaft sein. Unter den Bedingungen der Esterverseifung kann die Decarboxylierung zu I bereits ganz oder

25 teilweise erfolgen.

Die Decarboxylierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise 50°C bis 120°C, in einem inerten Lösungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure.

30 Geeignete Säuren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe

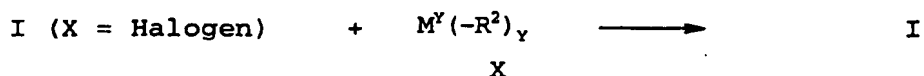
35 wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und

40 tert.-Butylmethylether, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt wird die Reaktion in Salzsäure oder Essigsäure durchgeführt. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

45 den.

8

Verbindungen der Formel I, in denen X für C₁-C₄-Alkyl steht, können auch durch Kupplung von 5-Halogentriazolopyrimidinen der Formel I, in der X Halogen bedeutet, mit metallorganischen Reagenzien der Formel X erhalten werden. In einer Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Umsetzung unter Übergangsmetallkatalyse, wie Ni- oder Pd-Katalyse.



10

In Formel X steht M für ein Metallion der Wertigkeit Y, wie beispielsweise B, Zn oder Sn. Diese Reaktion kann beispielsweise analog folgender Methoden durchgeführt werden: J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1187 (1994), ebenda 1, 2345 (1996); WO-A 99/41255; Aust. J. Chem., Bd. 43, 733 (1990); J. Org. Chem., Bd. 43, 358 (1978); J. Chem. Soc. Chem. Commun. 866 (1979); Tetrahedron Lett., Bd. 34, 8267 (1993); ebenda, Bd. 33, 413 (1992).

Sofern R¹ oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen beinhalten ist für optisch aktive Amine der Formel VI die (S)-Konfiguration bevorzugt.

Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter vermindertem Druck und bei mäßig erhöhter Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

Sofern einzelne Verbindungen I nicht auf den voranstehend beschriebenen Wegen zugänglich sind, können sie durch Derivatisierung anderer Verbindungen I hergestellt werden.

Sofern bei der Synthese Isomerengemische anfallen, ist im allgemeinen jedoch eine Trennung nicht unbedingt erforderlich, da sich die einzelnen Isomere teilweise während der Aufbereitung für die Anwendung oder bei der Anwendung (z.B. unter Licht-, Säure- oder Baseneinwirkung) ineinander umwandeln können. Entsprechende Umwandlungen können auch nach der Anwendung, beispielsweise bei der Behandlung von Pflanzen in der behandelten Pflanze oder im zu bekämpfenden Schadpilz erfolgen.

45

9

Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

5 Halogen: Fluor, Chlor, Brom und Jod;

Alkyl: gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

Halogenalkyl: geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C₁-C₂-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl oder 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

Alkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl,

10

4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und
 10 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

Alkadienyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und zwei Doppelbindungen in beliebiger Position;

15

Halogenalkenyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

Alkinyl: geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 6, 8 oder 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C₂-C₆-Alkinyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

Halogenalkinyl: ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

45

11

Cycloalkyl: mono- oder bicyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 6 oder 8 Kohlenstoffringgliedern, z.B.

C₃-C₈-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl;

5

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3

CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O;

10 **fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S:**

- **5- oder 6-gliedriges Heterocyclyl**, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder
 15 ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome, z.B. 2-Tetrahydrofuranlyl, 3-Tetrahydrofuranlyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Isothiazolidinyl, 5-Isothiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl,
 20 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl,
 25 2-Tetrahydropyranlyl, 4-Tetrahydropyranlyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl und 2-Piperazinyl;
- **5-gliedriges Heteroaryl**, enthaltend ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom: 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei
 30 Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, und 1,3,4-Triazol-2-yl;
- **6-gliedriges Heteroaryl**, enthaltend ein bis drei bzw. ein bis
 40 vier Stickstoffatome: 6-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis drei bzw. ein bis vier Stickstoffatome als Ringglieder enthalten können, z.B. 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl und 2-Pyrazinyl;

45

12

Alkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5 CH₂-Gruppen, z.B. CH₂, CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂ und CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂;

Oxyalkylen: divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH₂-Gruppen, wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂CH₂, OCH₂CH₂CH₂ und OCH₂CH₂CH₂CH₂;

Oxyalkylenoxy: divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH₂-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH₂O, OCH₂CH₂O und OCH₂CH₂CH₂O.

In dem Umfang der vorliegenden Erfindung sind die (R)- und (S)-Isomere und die Razemate von Verbindungen der Formel I eingeschlossen, die chirale Zentren aufweisen.

15

Die besonders bevorzugten Ausführungsformen der Zwischenprodukte in Bezug auf die Variablen entsprechen denen der Reste L¹, L², L³, R¹, R² und X der Formel I.

20 Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Triazolopyrimidine der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

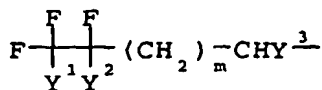
25 Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R¹ für C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₈-Halogenalkyl steht.

Gleichermäßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R¹ für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten oder aromatischen Heterocyclus steht.

30

Darüber hinaus sind Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ C₂-C₁₀-Alkenyl bedeutet.

35 Verbindungen I sind besonders bevorzugt, in denen R¹ für eine Gruppe B steht



B

40 worin

- Y¹ Wasserstoff, Fluor oder C₁-C₆-Fluoroalkyl,
 Y² Wasserstoff oder Fluor, oder
 Y¹ und Y² bilden gemeinsam eine Doppelbindung;
 45 m is 0 oder 1; und
 Y³ Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

13

Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R¹ für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, welches durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

- 5 Insbesondere werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R² Wasserstoff bedeutet.

Gleichermaßen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R² für Methyl oder Ethyl steht.

10

Sofern R¹ und/oder R² Halogenalkyl oder Halogenalkenylgruppen mit Chiralitätszentrum beinhalten, sind die (S)-Isomere bevorzugt.

- Weiterhin werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können.
- 15
- 20

- Insbesondere werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Piperidinyling bilden, der ggf. durch eine bis drei Gruppen Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere durch 4-Methyl substituiert ist.
- 25

- Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen L¹ Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl bedeutet.
- 30

Gleichermaßen besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen L³ Halogen bedeutet.

- 35 Verbindungen I werden besonders bevorzugt, in denen X Halogen oder C₁-C₄-Alkyl, wie Chlor oder Methyl, insbesondere Chlor bedeutet.

- Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.
- 40

45

14

Tabelle 1

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Methyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Methyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Methyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Methyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Ethyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 7

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Ethyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 8

Verbindungen der Formel I, in denen X für Chlor, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15

Tabelle 9

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Methyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 10

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Methyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 11

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Methyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 12

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Methyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 13

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Ethyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 14

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 15

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Ethyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 16

Verbindungen der Formel I, in denen X für Cyano, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

16

Tabelle 17

Verbindungen der Formel I, in denen X und L¹ für Methyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A ent-

5 spricht

Tabelle 18

Verbindungen der Formel I, in denen X und L¹ für Methyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Ver-

10 bindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 19

Verbindungen der Formel I, in denen X und L¹ für Methyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und

15 R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 20

Verbindungen der Formel I, in denen X und L¹ für Methyl, L² und L³

20 für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 21

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methyl, L¹ für Ethyl, L²

25 für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 22

30 Verbindungen der Formel I, in denen X für Methyl, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 23

35 Verbindungen der Formel I, in denen X für Methyl, L¹ für Ethyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 24

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methyl, L¹ für Ethyl, L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

17

Tabelle 25

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Methyl, L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A

5 entspricht

Tabelle 26

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Methyl, L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für

10 eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 27

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Methyl, L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von

15 R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 28

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Methyl,

20 L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 29

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Ethyl,

25 L² für Fluor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 30

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Ethyl,

30 L² und L³ für Fluor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 31

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Ethyl,

35 L² für Chlor und L³ für Wasserstoff stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 32

Verbindungen der Formel I, in denen X für Methoxy, L¹ für Ethyl,

L² und L³ für Chlor stehen und die Kombination von R¹ und R² für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A

No.	R ¹	R ²
A-1	H	H
5	A-2	CH ₂ CH ₃
	A-3	CH ₂ CH ₃
	A-4	CH ₂ CH ₃
	A-5	CH ₂ CF ₃
	A-6	CH ₂ CF ₃
10	A-7	CH ₂ CF ₃
	A-8	CH ₂ CCl ₃
	A-9	CH ₂ CCl ₃
	A-10	CH ₂ CCl ₃
	A-11	CH ₂ CH ₂ CH ₃
15	A-12	CH ₂ CH ₂ CH ₃
	A-13	CH ₂ CH ₂ CH ₃
	A-14	CH ₂ CH ₂ CH ₃
	A-15	CH(CH ₃) ₂
	A-16	CH(CH ₃) ₂
20	A-17	CH(CH ₃) ₂
	A-18	(±) CH(CH ₃)-CF ₃
	A-19	(±) CH(CH ₃)-CF ₃
	A-20	(±) CH(CH ₃)-CF ₃
	A-21	(S) CH(CH ₃)-CF ₃
25	A-22	(S) CH(CH ₃)-CF ₃
	A-23	(S) CH(CH ₃)-CF ₃
	A-24	(R) CH(CH ₃)-CF ₃
	A-25	(R) CH(CH ₃)-CF ₃
	A-26	(R) CH(CH ₃)-CF ₃
30	A-27	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃
	A-28	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃
	A-29	(±) CH(CH ₃)-CCl ₃
	A-30	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃
	A-31	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃
35	A-32	(S) CH(CH ₃)-CCl ₃
	A-33	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃
	A-34	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃
	A-35	(R) CH(CH ₃)-CCl ₃
	A-36	CH ₂ CF ₂ CF ₃
40	A-37	CH ₂ CF ₂ CF ₃
	A-38	CH ₂ CF ₂ CF ₃
	A-39	CH ₂ CF ₂ CF ₃

19

No.	R ¹	R ²
A-39	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	H
A-40	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₃
5 A-41	CH ₂ (CF ₂) ₂ CF ₃	CH ₂ CH ₃
A-42	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	H
A-43	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₃
A-44	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃
10 A-45	cyclopentyl	H
A-46	cyclopentyl	CH ₃
A-47	cyclopentyl	CH ₂ CH ₃
A-48	Cyclohexyl	H
A-49	Cyclohexyl	CH ₃
15 A-50	Cyclohexyl	CH ₂ CH ₃
A-51	-(CH ₂) ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-52	-(CH ₂) ₂ C(CH ₃)=CHCH ₂ -	
A-53	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	
20 A-54	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	
A-55	-(CH ₂) ₃ CHFCH ₂ -	
A-56	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	
A-57	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	
25 A-58	-(CH ₂) ₂ S(CH ₂) ₂ -	
A-59	-(CH ₂) ₅ -	
A-60	-(CH ₂) ₄ -	
A-61	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	
A-62	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	
30 A-63	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der 35 *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Phycomyceten* und *Basidiomyceten*, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl 40 von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

45 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

20

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen,
- 5 • *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Helminthosporium*-Arten an Getreide,
- 10 • *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
- *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- 15 • *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten an Getreide,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- *Septoria nodorum* an Weizen,
- 20 • *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

35

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

45

21

Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 5 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Qubikmeter behandelten Materials.

Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich 10 nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. 15 durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfs- lösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen da- 20 für im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, 25 Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

30 Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniums- salze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren so- 35 wie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxy- 40 liertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenol-polyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylaryl-polyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sor- 45 bitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

22

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, 5 aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. 10 Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen 15 Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, 20 wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, 25 Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. 30 Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 35 I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 40 II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit 45 guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).

23

- III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).
- IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

24

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

10

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitete werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

45

25

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zinkethylen-diamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
 5 Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylenbis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
 15 re-di-isopropylester;
- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolinacetat, 2-Chlor-N-(4'-chlor-biphenyl-2-yl)-nicotinamid, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
 20 N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylothiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
 30 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazonon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methylfuran-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäureanilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol,
 45

26

- 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,
- 5 (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
- 10 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
- Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-{2-[2-trifluormethylpyridyl-6-]oxymethyl}-phenyl}3-methoxyacrylat, (E,E)-Methoximino-{2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminooxymethyl]-phenyl}-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-{[1-(4-chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl}phenyl)N-methoxy-carbammat,
- 20
- Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,
 - Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,
- 25
- Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid, 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,
 - sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat,
- 30 1-(3-Brom-6-methoxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanon, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alanin-methylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin- 2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonssäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin,
- 40
- 45 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol, 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imidazol-1-sulfonsäuredimethylamid,

27

3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methylbenzamid.

Synthesebeispiele

5

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in der anschließenden Tabelle mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1: Herstellung von Diethyl-(2-fluor-4-methylphenyl)-malonat

15 0,49 mol Diethylmalonat wurden innerhalb 2 Std. bei 60°C einer Mischung von 0,51 mol NaH und 140 ml 1,4-Dioxan zugestzt. Die Mischung wurde etwa 10 min bei 60°C gerührt, dann wurden 0,05 mol Cu(I)Br zugesetzt. Nach 15 min wurde eine Mischung von 0,25 mol 4-Brom-3-fluortolol und 10 ml 1,4-Dioxan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde etwa 15 Std. auf 100°C erhitzt, dann auf 15°C abgekühlt. Nach Ansäuern mit 35 ml 12N HCl bei 15 bis 20°C wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde extrahiert, die organischen Phasen nach Trennung getrocknet, dann vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt 40 g der Titelverbindung.

25

Beispiel 2: Herstellung von 5,7-Dihydroxy-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

Eine Mischung von 14 g 3-Amino-1,2,4-triazol, 0,17 mol Malonat aus Bsp. 1 und 50 ml Tributylamin wurde für 6 Std. auf 180°C erhitzt, dann auf 70°C abgekühlt. Nach Zusatz einer Lösung von 21 g NaOH in 200 ml Wasser wurden weiter 30 min gerührt, dann die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Aus der wässrigen Phase wurde durch Ansäuern mit konz. HCl das Produkt ausgefällt. Nach Trocknung des abfiltrierten Niederschlages erhielt man 39 g der Titelverbindung.

Beispiel 3: Herstellung von 5,7-Dichlor-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-[1,2,4]-triazolo-[1,5-a]pyrimidin

40

Eine Mischung von 30 g der Verbindung aus Bsp. 2 und 50 ml POCl₃ wurde 8 Std. refluxiert, dabei destillierte ein Teil des POCl₃ ab. Der Rückstand wurde in eine Mischung von CH₂Cl₂ und Wasser gegeben, die organische Phase abgetrennt, dann getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man 26 g der Titelverbindung vom Fp. 152°C.

45

28

Beispiel 4: Herstellung von 5-Chlor-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-7-isopropylamino-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin [I-2]

Eine Lösung von 1,5 mmol Isopropylamin und 1,5 mmol Triethylamin
5 in 10 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren zu einer Lösung von 1,5 mmol der Verbindung aus Bsp. 3 in 20 ml CH₂Cl₂ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 Std. bei 20 bis 25°C gerührt, dann mit verd. HCl gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach
10 Chromatographie an Kieselgel 420 mg der Titelverbindung vom Fp. 121°C.

Beispiel 5: Herstellung von 5-Cyano-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

15 Eine Mischung von 0,1 mol der Verbindung I-3 und 0,25 mol N(C₂H₅)₄CN in 750 ml Dimethylformamid (DMF) wurde bei 20 - 25°C etwa 16 Std. gerührt. Nach Versetzen mit Wasser und Methyltert. Butylether (MTBE) wurde die organische Phase abgetrennt,
20 mit Wasser gewaschen und nach Trocknen vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel erhielt man aus dem Rückstand 6,23 g der Titelverbindung.

¹H-NMR: 8,5 (s); 7,3 (t); 7,2 (d); 7,05 (d); 3,95 (d); 3,65 (d);
25 2,8 (t); 2,8 (t); 2,5 (s); 1,6 (m); 1,5 (m); 1,3 (m); 1,0 (d).

Beispiel 6: Herstellung von 5-Methoxy-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin

30 Eine 30 Gew.-%ige Lösung von 71,5 mmol NaOCH₃ wurde mit einer Lösung von 65 mmol der Verbindung I-3 in 400 ml wasserfr. Methanol versetzt. Nach etwa 16 Std. Rühren bei 20 - 25°C wurde Methanol abdestilliert und der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und nach Trocknen vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand wurden nach Chromatographie an Kieselgel 3,98 g der Titelverbindung vom Fp. 201°C erhalten.
35

Beispiel 7: Herstellung von 5-Methyl-6-(2-fluor-4-methylphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin
40

Eine Mischung von 20 ml Diethylmalonat und 0,27 g (5,65 mmol) einer 50 Gew.-%igen Dispersion von NaH in Mineralöl in 50 ml Acetonitril wurde bei 20 - 25°C etwa zwei Std. gerührt. 4,71 mmol der
45 Verbindung I-3 wurden zugesetzt, dann wurde die Mischung etwa 20 Std. bei 60°C gerührt. 50 ml wässr. NH₄Cl-Lösung wurden zugesetzt, dann wurde mit verd. HCl-Lösung angesäuert. Nach Extraktion

29

tion mit MTBE und Phasentrennung wurden die organischen Phasen getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt. Das Eluat wurde in konz. HCl-Lösung aufgenommen und 24 Std. bei 80°C gehalten. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit wässr. NaOH-Lösung auf pH 5 eingestellt. Nach Extraktion mit MTBE und Phasentrennung wurden die organischen Phasen getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand erhielt man nach Chromatographie an Kieselgel 0,72 g der Titelverbindung.

10

¹H-NMR: 8,3 (s); 7,05 (m); 3,75 (d); 3,45 (d); 2,7 (t); 2,7 (t); 2,5 (s); 2,35 (s); 1,6 (m); 1,5 (m); 1,3 (m); 0,9 (d).

15

20

25

30

35

40

45

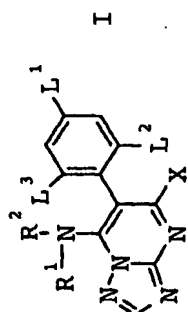


Tabelle I: Verbindungen der Formel I:

Nr.	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	X	phys. Daten (Fp. [°C])
I-1	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	105
I-2	CH(CH ₃) ₂	H	CH ₃	F	H	Cl	121
I-3	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	Cl	151
I-4	Cyclopentyl	H	CH ₃	F	H	Cl	145
I-5	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	127
I-6	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	97
I-7	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	F	H	Cl	188
I-8	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 147; B) 139
I-9	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 155; B) 154
I-10	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	A) 155; B) 154
I-11	CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	127
I-12	CH ₂ CF ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	187
I-13	CH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	H	Cl	124
I-14	H	H	CH ₃	F	H	Cl	247
I-15	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	CN	(s. Bsp. 5)
I-16	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	OCH ₃	(s. Bsp. 6)

Nr.	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³	X	phys. Daten (Fp. [°C]) (s. Bsp. 7)
I-17	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	H	CH ₃	
I-18	CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	CH ₂ CH ₃	CH ₃	F	F	Cl	123
I-19	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -		CH ₃	F	F	Cl	140
I-20	(±) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	154
I-21	(S) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	163
I-22	(R) CH(CH ₃)-CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	163
I-23	CH ₂ CF ₃	H	CH ₃	F	F	Cl	168

Im Fall von chiralen R¹-Gruppen können aufgrund der gehinderten Rotation der Phenylgruppe existieren zwei Diastereomeren A) und B), die sich in ihren physikalischen Eigenschaften unterscheiden können.

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I
5 ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekanil® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung
10 auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

15 Anwendungsbeispiel 1 - Wirksamkeit gegen die Dürrfleckenkrankheit der Tomate, verursacht durch *Alternaria solani*

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wäßrigen Suspension, die aus einer
20 Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wäßrigen Zoosporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von $0,17 \times 10^6$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden
25 die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

30

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-1 bis I-4, I-8A, I-8B, I-11 und I-17 der Tabelle I behandelten Pflanzen nicht über 3 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

35

Anwendungsbeispiel 2 - Wirksamkeit gegen die Netzfleckenkrankheit der Gerste verursacht durch *Pyrenophora teres*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gerstenkeimlingen der Sorte
40 "Igri" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Pyrenophora* [syn. *Drechslera*] *teres*, dem Erreger der Netzfleckenkrankheit inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen
45 zwischen 20 und 24°C und 95 bis 100 % relativer Luftfeuchtigkeit

33

aufgestellt. Nach 6 Tagen wurde das Ausmaß der Krankheitsentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-2 bis
5 I-4, I-8B und I-11 der Tabelle I behandelten Pflanzen keinen bis maximal 7 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 100 % befallen waren.

Anwendungsbeispiel 3 - Protektive Wirksamkeit gegen Reisbrand
10 verursacht durch *Pyricularia oryzae*

Blätter von in Töpfen gewachsenen Reiskeimlingen der Sorte "Tai-Nong 67" wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die mit einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und
15 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend wurden die Versuchspflanzen in Klimakammern bei 22 - 24°C und 95 - 99 % relativer Luftfeuchtigkeit für 6 Tage aufgestellt. Dann wurde das
20 Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blättern visuell ermittelt.

In diesem Test zeigten die mit 250 ppm der Wirkstoffe Nr. I-1, I-3, I-4, I-8A, I-8B, I-11 und I-17 der Tabelle I behandelten Pflanzen nicht über 15 % Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 80 % befallen waren.
25

30

35

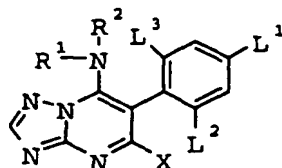
40

45

Patentansprüche

1. Triazolopyrimidine der Formel I

5



I

10

in die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L¹ C₁-C₄-Alkyl;

15 L² Halogen;

L³ Wasserstoff oder Halogen;

20 X Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy;

25 R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₁₀-Alkynyl oder C₄-C₁₀-Alkyl, welches kein Chiralitätszentrum aufweist, oder C₃-C₆-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

35 R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

40

wobei R¹ und/oder R² durch eine bis drei gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann:

45 R^a Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkyl-

35

amino, Di-C₁-C₆-alkylamino, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Cycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

wobei diese aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Gruppen ihrerseits partiell oder vollständig halogeniert sein oder eine bis drei Gruppen R^b tragen können:

R^b Halogen, Cyano, Nitro, Hydroxy, Mercapto, Amino, Carboxyl, Aminocarbonyl, Aminothiocarbonyl, Alkyl, Haloalkyl, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino, Formyl, Alkylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Alkylsulfoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, wobei die Alkylgruppen in diesen Resten 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten und die genannten Alkenyl- oder Alkinylgruppen in diesen Resten 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten;

und/oder einen bis drei der folgenden Reste:

Cycloalkyl, Cycloalkoxy, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, wobei die cyclischen Systeme 3 bis 10 Ringglieder enthalten; Aryl, Aryloxy, Arylthio, Aryl-C₁-C₆-alkoxy, Aryl-C₁-C₆-alkyl, Hetaryl, Hetaryloxy, Hetarylthio, wobei die Arylreste vorzugsweise 6 bis 10 Ringglieder, die Hetarylreste 5 oder 6 Ringglieder enthalten, wobei die cyclischen Systeme partiell oder vollständig halogeniert oder durch Alkyl- oder Haloalkylgruppen substituiert sein können.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der R¹ und R² folgende Bedeutung haben:

R¹, R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₁₀-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₂-C₁₀-Alkinyl oder C₃-C₆-Cycloalkinyl, Phenyl, Naphthyl, oder ein fünf- bis zehngliedriger gesättigter, partiell ungesättigter

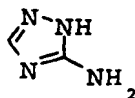
36

oder aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein bis vier Heteroatome aus der Gruppe O, N oder S,

R¹ und R² können auch zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen fünf- oder sechsgliedrigen Ring bilden, der durch ein Atom aus der Gruppe O, N und S unterbrochen sein und/oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl und Oxy-C₁-C₃-alkylenoxy tragen kann oder in dem ein N- und ein benachbartes C-Atom durch eine C₁-C₄-Alkylenkette verbunden sein können;

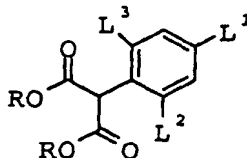
wobei R¹ und/oder R² durch eine bis drei gleiche oder verschiedene Gruppen R^a substituiert sein kann.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 in der X für Halogen, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy steht durch Umsetzung von 5-Aminotriazol der Formel II



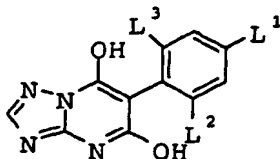
II

mit Phenylmalonaten der Formel III,



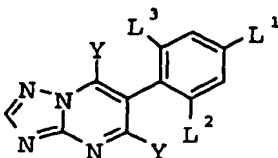
III

in der R für C₁-C₆-Alkyl steht, zu Dihydroxytriazolopyrimidinen der Formel IV



IV

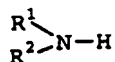
und Halogenierung zu den Dihalogenverbindungen der Formel V,



V

in der Y für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht, Umsetzung mit Aminen der Formel VI,

37



VI

5 in der R^1 und R^2 die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben, zu 5-Halogen-7-aminotriazolopyrimidinen der Formel I, in der X für Halogen steht, und, zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, in der X Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy bedeutet, Umsetzung mit Verbindungen der Formel VII,

10

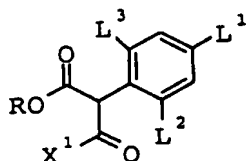


VII

15 die, je nach Bedeutung der einzuführenden Gruppe X' , ein anorganisches Cyanid, Alkoxylat oder Halogenalkoxylat darstellt und in der M für ein Ammonium-, Tetraalkylammonium-, Alkali- metall- oder Erdalkalimetallkation steht.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X für C_1 - C_4 -Alkyl steht, durch Umsetzung
20 von 5-Aminotriazol der Formel II gemäß Anspruch 3 mit Dicarboxylverbindungen der Formel IIIa,

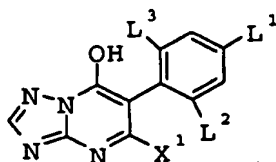
25



IIIa

in der R und X^1 für C_1 - C_4 -Alkyl stehen zu Hydroxytriazolopyrimidinen der Formel IVa

30

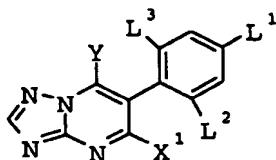


IVa

35

und Halogenierung zu Verbindungen der Formel V,

40



Va

45 in der Y für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht, Umsetzung mit Aminen der Formel VI gemäß Anspruch 3 zu Triazolopyrimidinen der Formel I, in der X für C_1 - C_4 -Alkyl steht.

38

5. Verbindungen der Formeln III, IIIa, IV und IVa gemäß Ansprüchen 3 und 4.
6. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.
7. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von Schadpilzen geeigneten Mittels.
8. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In Application No
PCT/EP 03/04498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D487/04 A01N43/90 C07C69/612 C07C69/65 C07C69/738
 //(C07D487/04, 249:00, 239:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A01N C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 35664 A (BAYER AG) 14 November 1996 (1996-11-14) Beispiel XXXV-2, Seite 163 ---	5
X	WO 01 17972 A (SYNGENTA) 15 March 2001 (2001-03-15) page 69, line 13 ---	5
A	FR 2 765 875 A (AMERICAN CYANAMID CO) 15 January 1999 (1999-01-15) claims 1,10 ---	1,6
A	US 5 593 996 A (PEES KLAUS-JURGEN ET AL) 14 January 1997 (1997-01-14) claim 1 --- -/--	1,6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 August 2003

Date of mailing of the international search report

22/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alfaro Faus, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 03/04498

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 355 261 A (AMERICAN CYANAMID CO) 18 April 2001 (2001-04-18) claims 1,8 -----	1,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04498

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9635664	A	14-11-1996	DE 19545467 A1	14-11-1996
			AU 5762696 A	29-11-1996
			BR 9608229 A	29-12-1998
			CA 2220440 A1	14-11-1996
			DE 59609921 D1	09-01-2003
			WO 9635664 A1	14-11-1996
			EP 0825982 A1	04-03-1998
			ES 2184858 T3	16-04-2003
			JP 11505220 T	18-05-1999
			US 6380246 B1	30-04-2002
			US 6316486 B1	13-11-2001
			ZA 9603633 A	25-11-1996
WO 0117972	A	15-03-2001	AU 7650300 A	10-04-2001
			CA 2382435 A1	15-03-2001
			WO 0117972 A2	15-03-2001
			EP 1210333 A2	05-06-2002
			HU 0202573 A2	28-11-2002
FR 2765875	A	15-01-1999	FR 2765875 A1	15-01-1999
			JP 11035581 A	09-02-1999
US 5593996	A	14-01-1997	AT 159256 T	15-11-1997
			AT 192154 T	15-05-2000
			AU 667204 B2	14-03-1996
			AU 3043592 A	01-07-1993
			BR 9205172 A	06-07-1993
			CA 2086404 A1	01-07-1993
			CN 1075144 A , B	11-08-1993
			CN 1141119 A , B	29-01-1997
			DE 69222746 D1	20-11-1997
			DE 69222746 T2	12-02-1998
			DE 69230977 D1	31-05-2000
			DE 69230977 T2	09-11-2000
			DK 550113 T3	09-02-1998
			DK 782997 T3	07-08-2000
			EP 0550113 A2	07-07-1993
			EP 0782997 A2	09-07-1997
			ES 2108727 T3	01-01-1998
			ES 2147411 T3	01-09-2000
			GR 3025920 T3	30-04-1998
			GR 3033916 T3	30-11-2000
			HK 1010105 A1	23-06-2000
			HU 63305 A2	30-08-1993
			IL 104244 A	13-07-1997
			JP 3347170 B2	20-11-2002
			JP 5271234 A	19-10-1993
			NZ 245581 A	26-07-1995
			PL 297160 A1	06-09-1993
			PL 171579 B1	30-05-1997
			PT 782997 T	29-09-2000
			RU 2089552 C1	10-09-1997
			SG 47563 A1	17-04-1998
			ZA 9210043 A	28-07-1993
GB 2355261	A	18-04-2001	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04498

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D487/04 A01N43/90 C07C69/612 C07C69/65 C07C69/738
 //(C07D487/04, 249:00, 239:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D A01N C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 35664 A (BAYER AG) 14. November 1996 (1996-11-14) Beispiel XXXV-2, Seite 163 ---	5
X	WO 01 17972 A (SYNGENTA) 15. März 2001 (2001-03-15) Seite 69, Zeile 13 ---	5
A	FR 2 765 875 A (AMERICAN CYANAMID CO) 15. Januar 1999 (1999-01-15) Ansprüche 1,10 ---	1,6
A	US 5 593 996 A (PEES KLAUS-JURGEN ET AL) 14. Januar 1997 (1997-01-14) Anspruch 1 ---	1,6

	---/---	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. August 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/08/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alfaro Faus, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In iles Aktenzeichen
PCT/EP 03/04498

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 355 261 A (AMERICAN CYANAMID CO) 18. April 2001 (2001-04-18) Ansprüche 1,8 -----	1,6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. des Aktenzeichens
PCT/EP 03/04498

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9635664 A	14-11-1996	DE 19545467 A1	14-11-1996
		AU 5762696 A	29-11-1996
		BR 9608229 A	29-12-1998
		CA 2220440 A1	14-11-1996
		DE 59609921 D1	09-01-2003
		WO 9635664 A1	14-11-1996
		EP 0825982 A1	04-03-1998
		ES 2184858 T3	16-04-2003
		JP 11505220 T	18-05-1999
		US 6380246 B1	30-04-2002
		US 6316486 B1	13-11-2001
		ZA 9603633 A	25-11-1996
WO 0117972 A	15-03-2001	AU 7650300 A	10-04-2001
		CA 2382435 A1	15-03-2001
		WO 0117972 A2	15-03-2001
		EP 1210333 A2	05-06-2002
		HU 0202573 A2	28-11-2002
FR 2765875 A	15-01-1999	FR 2765875 A1	15-01-1999
		JP 11035581 A	09-02-1999
US 5593996 A	14-01-1997	AT 159256 T	15-11-1997
		AT 192154 T	15-05-2000
		AU 667204 B2	14-03-1996
		AU 3043592 A	01-07-1993
		BR 9205172 A	06-07-1993
		CA 2086404 A1	01-07-1993
		CN 1075144 A ,B	11-08-1993
		CN 1141119 A ,B	29-01-1997
		DE 69222746 D1	20-11-1997
		DE 69222746 T2	12-02-1998
		DE 69230977 D1	31-05-2000
		DE 69230977 T2	09-11-2000
		DK 550113 T3	09-02-1998
		DK 782997 T3	07-08-2000
		EP 0550113 A2	07-07-1993
		EP 0782997 A2	09-07-1997
		ES 2108727 T3	01-01-1998
		ES 2147411 T3	01-09-2000
		GR 3025920 T3	30-04-1998
		GR 3033916 T3	30-11-2000
		HK 1010105 A1	23-06-2000
		HU 63305 A2	30-08-1993
		IL 104244 A	13-07-1997
		JP 3347170 B2	20-11-2002
		JP 5271234 A	19-10-1993
		NZ 245581 A	26-07-1995
		PL 297160 A1	06-09-1993
		PL 171579 B1	30-05-1997
		PT 782997 T	29-09-2000
		RU 2089552 C1	10-09-1997
		SG 47563 A1	17-04-1998
		ZA 9210043 A	28-07-1993
GB 2355261 A	18-04-2001	KEINE	